



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

V

Internationale Klassifikation: C 08 g 20/00

Gesuchsnummer: 6521/61

Anmeldungsdatum: 5. Juni 1961, 18 Uhr

Patent erteilt: 31. Oktober 1969

Patentschrift veröffentlicht: 15. Dezember 1969

HAUPTPATENT

W.R. Grace & Co., Cambridge (Mass., USA)

Verfahren zur Herstellung eines linearen Polyamids

Rudolf Gabler, Zollikerberg, ist als Erfinder genannt worden

Die beispielsweise zur Herstellung von Reifencord geeigneten linearen, faserbildenden Polyamide können durch Kondensation von Terephthalsäure mit Polymethylen-diaminen, mit sechs bis acht Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette und die durch höchstens zwei Methylgruppen substituiert sind, hergestellt werden. Diese z.B. im USA-Patent Nr. 2 752 328 beschriebenen Polyamide sind typische Nylonpolymere, die undurchsichtig, hochkristallin und zur Bildung von Textilfasern leicht verstretchbar sind, und innerhalb eines engen Temperaturbereiches schmelzen.

Das schweiz. Patent Nr. 388 624 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Kondensieren von Terephthalsäure oder eines funktionellen Derivates davon mit Polymethylen-diaminen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymethylen-diamin verwendet wird, das zwischen den endständigen Aminogruppen eine Kette von mindestens 6 Methylengruppen aufweist, von denen eine oder mehrere durch mindestens einen Alkylrest substituiert ist, bzw. sind, welcher oder welche Alkylreste zusammen drei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten.

Die Alkyl-Substitution kann in Form einer oder mehrerer Alkylgruppen vorliegen, und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der Seitenkette bzw. -ketten kann 3 bis 18 betragen. Geeignete substituierte Polymethylen-diamine sind z.B.: 2-Methyl-4-äthylhexamethylen-Diamin; 2-Äthyl-4-methylhexamethylen-Diamin; 2,2,4-Trimethylhexamethylen-Diamin; 2,4,4-Trimethylhexamethylen-Diamin; 2,2,5,5-Tetramethylhexamethylen-Diamin; 3-Isopropylhexamethylen-Diamin; 3-Isooctylhexamethylen-Diamin; 3-Isododecylhexamethylen-Diamin und 2,4-Diäthylhexamethylen-Diamin.

Obschon diese Polyamide den bisher bekannten Polyamiden in chemischer Hinsicht sehr ähnlich sind, besitzen sie eine Anzahl von auffallend verschiedenen Eigenschaften, die sie von den bekannten Polymeren klar unterscheiden. Die auffallendste Eigenschaft der entsprechend dem Verfahren des Patentanspruches des Hauptpatentes hergestellten Polyamide besteht darin, dass sie durchsichtig sind und ein glasklares Aussehen haben, welches sogar nach verlängertem Erwärmen und lang-

samem Abkühlen erhalten bleibt. Unter «durchsichtig» versteht man, dass die Polymere in Abwesenheit von Pigmenten oder andern undurchsichtigmachenden Zusätzen, im Gegensatz zum undurchsichtigen Aussehen der üblichen kristallinen Polyamide, durchsichtig sind. Diese Polymere sind vollständig amorph und ihr amorpher Zustand ist thermodynamisch stabil. Überdies erreichen diese neuen Polymere allmählich innerhalb eines breiten Temperaturbereiches, gewöhnlich von etwa 20-40°C, und sind aus diesem Grunde zum Form-Giessen und andern Verformungsverfahren besonders geeignet. Sie sind nicht nur in typischen Polyamidlösungsmitteln wie Schwefelsäure, Ameisensäure, Phenol und Kresol löslich, sondern sie quellen auch in niedrigen Alkoholen, z.B. Methanol, Äthanol und Isopropanol auf und ergeben eine honigähnliche giessbare Masse, die sich zur Herstellung von Lacken und Klebstoffen eignet. Sie haben auch eine ausgezeichnete Reissfestigkeit, Schlagfestigkeit und Biegsamkeit. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Polyamiden, besitzen sie jedoch eine sehr niedrige Dehnbarkeit. Diese Eigenschaft in Verbindung mit ihrer amorphen Natur macht diese Polyamide für die Herstellung von Kunstfasern ungeeignet.

Im genannten Patent Nr. 388 624 wird beispielsweise die Herstellung des Polyterephthalamides des 3-Isopropylhexamethylen-diamins mit einer Intrinsicviskosität von 2,2 und einem Schmelzpunkt zwischen 210-220°C, die Herstellung des Polyterephthalamids des 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamins mit einer Viskosität von 1,8 und einem Schmelzpunkt zwischen 200-210°C und schliesslich die Herstellung des Polyterephthalamids des 2-Methyl-4-äthylhexamethylen-diamins mit einem Schmelzpunkt zwischen 180-190°C, erläutert.

Es wurde nun festgestellt, dass z.B. das isomere 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diamin mit Terephthalsäure ein Polymer mit im wesentlichen denselben Eigenschaften, und mit dem gleichen Schmelzbereich wie das 2,4,4-Isomere ergibt; in ähnlicher Weise ergibt beispielsweise das 2-Äthyl-4-methylhexamethylen-diamin mit Terephthalsäure ein Polymer mit im wesentlichen denselben Eigenschaften wie das 2-Methyl-4-äthyl-isomer. Das Polyterephthalamid des 3-Isooctylhexamethylen-diamins

mit einer Viskosität von 1,2 schmilzt innerhalb 160-190°C.

Es wurde nun gefunden, dass Gemische von isomeren alkylsubstituierten Hexamethylen-Diaminen, welche einen oder mehrere Substituenten mit insgesamt mindestens drei C-Atomen aufweisen, ebenfalls mit Terephthalsäure wertvolle Polymere der oben beschriebenen Gattung zu liefern vermögen, wobei man Terephthalsäure ganz oder teilweise durch die Isophthalsäure ersetzen kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung von linearen Polyamiden, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Isomerengemisch von C-alkylsubstituierten Hexamethylen-diaminen, welche einen oder mehrere Substituenten mit insgesamt mindestens drei Kohlenstoffatomen enthalten, zusammen mit Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure, bzw. unter Verwendung funktioneller amidbildender Derivate der genannten Reaktionsteilnehmer, kondensiert.

Mit Vorteil wird ein Gemisch von Terephthalsäure mit vorzugsweise höchstens 10 Gew.-% Isophthalsäure verwendet. Diese Ergebnisse sind sehr überraschend, da normalerweise die Verwendung von Isomeren oder anderen Gemischen, sowohl bei der Säure wie auch bei der Diaminkomponente, zu einem sehr starken Absinken des Schmelzpunktes des Polymers und zu einer Veränderung der andern Eigenschaften führt, so dass das Produkt wertlos bzw. von weniger grossem Wert wird. So z.B. liegt der Schmelzpunkt des Polyterephthalamids eines Gemisches von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-hexamethyldiamin zwischen 190-220°C, während die Schmelzpunkte der Polyterephthalamiden der einzelnen Diamine zwischen 200-220°C liegen. Wenn sogar dasselbe Gemisch von isomeren Diaminen mit einem Gemisch von Terephthal- und Isophthalsäuren im Verhältnis 90/10 kondensiert wird, so liegt der Schmelzpunkt des Polymers immer noch zwischen 165-190°C.

Diese Erkenntnis hat einen bedeutenden Einfluss auf die Herstellungskosten des Polymers. Die Hexamethylen-Diamine werden zweckmässig durch Oxydation des entsprechenden Phenols mit Luft oder Salpetersäure in die Dicarbonsäure, durch Reaktion der Säure mit Ammoniak zur Erzeugung des Dinitrils und durch katalytische Hydrierung des Dinitrils hergestellt. Falls vom Phenol oder einem symmetrisch substituierten Phenol, wie das 4-Isopropyl-phenol oder das 3,5-Xylenol ausgegangen wird, wird ein einziges Produkt erhalten. Falls dagegen ein asymmetrisch substituiertes Phenol verwendet wird, erhält man zwei Isomere. So z.B. ergibt das 3-Methyl-5-äthyl-phenol ein Gemisch von 2-Methyl-4-äthyl-hexamethyldiamin mit 2-Äthyl-4-methyl-hexamethyldiamin. Die Trennung eines solchen Gemisches in seine Komponente kompliziert und verteuert das Verfahren. Das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung beseitigt diesen Nachteil.

Wenn man Isophoren oder 3,3,5-Trimethyl-cyclohexanon als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Trimethyl-hexamethyldiamin verwendet, wird dieses Isophoron in das Dehydroisophoren hydriert, wonach man dieses zur Bildung von Trimethyladipinsäure oxydiert. Diese Synthese wird wie oben beschrieben über das Nitril zum Trimethyl-hexamethyldiamin fortgeführt. Auch in diesem Falle besteht das Endprodukt aus einem Stereoisomerengemisch von 2,2,4- mit 2,4,4-Trimethyl-hexamethyldiamin.

Die Terephthalsäure wird oft aus p-Xylol oder durch Isomerisation von o-Phthalsäure hergestellt. In diesen

beiden Verfahren ist es schwer, die Anwesenheit kleiner Mengen von Isophthalsäure zu vermeiden. Da ein beträchtlicher Teil der Herstellungskosten der hochreinen Terephthalsäure durch die kostspielige Entfernung der m-Isomere entweder aus dem Rohmaterial oder aus dem Endprodukt bedingt ist, wird eine einen kleinen Prozentsatz an Isophthalsäure enthaltende Terephthalsäure selbstverständlich bedeutend billiger sein als das 100%ige p-Isomer. Die Möglichkeit eine billigere Terephthalsäure-Sorte zur Herstellung von Polyamiden zu verwenden, ist ein wichtiger Vorteil verfahrensgemäss der vorliegenden Erfindung.

Die gemäss dem vorliegenden Verfahren hergestellten Polyamide sind klar und durchsichtig, sie besitzen im allgemeinen ähnliche Eigenschaften, ob sie nun mit Terephthalsäure, Isophthalsäure oder mit Gemischen dieser beiden Säuren hergestellt wurden. Die Terephthalamide werden für die meisten Zwecke den Isophthalamiden vorgezogen, da ihr Schmelzpunkt um 50 bis 100°C höher liegt und da sie etwas bessere mechanische Eigenschaften haben. Der Schmelzpunkt und die mechanischen Eigenschaften der gemischten Polymere liegen zwischen diesen zwei Typen von Homopolymeren.

Von besonderem Interesse sind Polyamide, die aus Säuregemischen hergestellt werden, welche nur kleine Mengen von Isophthalsäure, z.B. höchstens 10%, enthalten. Diese sog. «gemischten» Polyamide schmelzen bei einer Temperatur, die nur leicht unter der Schmelztemperatur der entsprechenden Terephthalamid-Polymere liegt. Sie sind deshalb von den reinen Terephthalamiden, in bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften nicht zu unterscheiden.

Die somit hergestellten Polyamide können durch Strangpressen, Spritzgiessen oder durch Blasverformung zur Herstellung einer grossen Vielfalt von Gebrauchsgegenständen verwendet werden. Sie können auch durch Giessen oder auf andere Weise zu zähen, durchsichtigen Verpackungsfolien oder zu Tafeln geformt werden. Wegen ihrer hohen Aufquellung in niedrigen Alkoholen, insbesondere Methanol, Äthanol und Isopropanol, und ihrer Löslichkeit in Gemischen solcher Alkohole mit gewissen chlorierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere in einem Gemisch von Chloroform und Methanol mit hohem Gehalt an Chloroform, können sie zu Überzugs- und Klebstoffzusammensetzungen verarbeitet werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen linearen Polyamide kann man direkt von den aromatischen Dicarbonsäuren und den alkylierten Diaminen ausgehen. Es ist aber vorteilhafter, zuerst das Salz der Komponenten in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 herzustellen. Dies kann im allgemeinen wie folgt durchgeführt werden:

Eine Suspension von 1 Mol Säure in 300 ml Wasser wird unter Rückfluss erhitzt und eine Lösung von 1,05 Molen des alkylierten Diamins in 500 ml Alkohol tropfenweise langsam hinzugefügt. Durch Beigabe einer kleinen Menge Wasser wird das noch nicht gelöste Salz gelöst. Die so erhaltene gelbliche Lösung wird mit Tierkohle entfärbt und filtriert; man erhält das Salz in Form von farblosen Kristallen. Dieses wird dann durch mehrfaches Rekristallisieren aus 70-80%igem Alkohol gereinigt.

Die Polykondensation des Salzes kann gemäss einem der bekannten kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden, die zur Herstellung von Polyhexamethylenadipamide (Nylon 6/6) entwickelt wurden. Die Durchführung des diskontinuierlichen Verfah-

rens erfolgt am besten in drei Stufen, wobei im allgemeinen wie folgt vorgegangen wird:

100 Gewichtsteile Salz mit 0,161% einer organischen Mono- oder Dicarbonsäure als Stabilisator werden in 20-50 Teilen Wasser bei 120-140°C in einem mit einem Mitteldruckautoklaven verbundenen, mit Heizung und Rührweg ausgestatteten Lösegefäß aus nicht rostendem Stahl verflüssigt. Die Lösung wird dann durch Stickstoffdruck in den auf 250°C vorgeheizten Autoklaven gebracht. Nach der Entspannung des Wasserdampfes erhitzt man drucklos unter fortwährender Stickstoffspülung während 2-3 Stunden bis 280°C, welche Temperatur dann während weiteren 1,5 bis 2 Stunden aufrecht erhalten wird. Unter gewissen Umständen kann es zweckmässig sein, während etwa einer halben Stunde den Druck auf 2,5 mm Hg herabzusetzen, dies um die letzten Reste des Kondensationswassers zu entfernen.

Auch andere amide-bildende Derivate der aromatischen Dicarbonsäure, z.B. ihre Ester mit flüchtigen Alkoholen, können bei der Herstellung der Salze wie die amide-bildenden Derivate der Diamine, z.B. die N,N'-Diformyl-Derivate, verwendet werden.

Vereinbare Farbstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Bleichmittel und andere Zutaten können zu dem Polykondensations-Reaktionsgemisch, entweder vor, während oder nach der Reaktion beigegeben werden. In manchen Fällen ist es von Vorteil, zuerst ein festes Vorkondensationsprodukt herzustellen, es mit einem oder mehreren der obengenannten Zutaten zu vermischen und dann die Polykondensations-Reaktion drucklos zu Ende zu führen.

Die Polykondensations-Reaktion kann in einem inerten Lösungsmittel, wie N-Alkyl-pyrrolidon, N-Alkyl-piperidon und in ähnlichen zyklischen Amiden, oder in Suspension in einer geeigneten nicht lösenden Flüssigkeit, durchgeführt werden. In solchen Fällen erfolgt die Polykondensation vorzugsweise bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels d.h. bei 210-280°C. Zur Entfernung des Wassers wird das Lösungsmittel kontinuierlich rezykliert und mit Hilfe eines geeigneten Trocknungsmittels dehydriert. Die Polykondensation kann ebenfalls in einem Schmelzkondensationsverfahren durchgeführt werden, in welchem Falle die Beigabe einer kleinen Menge eines Lösungsmittels, gewöhnlich nicht mehr als 10%, zum Zwecke der Herabsetzung der Schmelzviskosität und der Beschleunigung der Entwicklung von Blasen, zweckmässig sein kann.

Die Polyamide der vorliegenden Erfindung können auch bei niedrigen Temperaturen unter Benützung der Grenzflächen-Kondensationsmethode nach USA Patent Nr. 2 831 834 hergestellt werden, die darin besteht, dass man unter heftigem Rühren gleichwertige oder beinahe gleichwertige Mengen einer, in einem mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff und einer wässrigen Lösung des Diamins, gelösten Halogensäure vermischt. Unter Anwendung dieses Verfahrens werden die Polyamide in Form eines feinkörnigen farblosen Pulvers mit einer Viskosität von 0,6 bis 1,0 erhalten.

Im allgemeinen ist es aber schwierig, Polyamide gemäss der vorliegenden Erfindung mit den gewünschten hohen Molekulargewichten unter Anwendung dieser Grenzflächen-Kondensationsmethode zu erhalten; aus diesem Grunde wird der obenbeschriebene, thermische Polykondensationsprozess vorgezogen.

Wie bei allen Polykondensations-Reaktionen wird auch hier ein hoher Reinheitsgrad der Reaktionsteilneh-

mer in der vorliegenden Kombination der aromatischen Dicarbonsäuren mit den alkylierten Diaminen erforderlich. Sowohl die verwendeten Säuren als auch die Diamine sollen, um eine für eine optimale mechanische Widerstandsfähigkeit des Polykondensationsproduktes genügende Kettenlänge zu erhalten, einen Reinheitsgrad von mindestens 99,8% durch Titrieren haben. Monofunktionelle Nebenprodukte wie Mono-amine, Monoimine und Monocarbonsäuren sind besonders schädlich.

In den nachfolgenden Beispielen sind alle genannten Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1

16,6 Teile Terephthalsäure werden mit 30 ml Wasser angeeignet und am Dampfbad fest zum Sieden gebracht. Aus einem Tropftrichter wird eine Lösung von 16,5 Teilen eines isomeren Gemisches von 2,2,4- mit 2,4,4-Trimethyl-hexamethyldiamin in 50 ml Alkohol langsam tropfenweise beigegeben, wobei schliesslich die gesamte Terephthalsäure in Lösung geht. Nach Abkühlen scheidet sich das Terephthalsäuresalz von Trimethyl-hexamethyldiamin in Form von farblosen Kristallen mit Schmelzpunkt 250°C und mit einer Ausbeute von 85%, aus. Weitere 10-15% des Salzes können durch Behandlung der Mutterlauge gewonnen werden.

In einem 1 Liter fassenden Lösegefäß eines Autoklaven aus nichtrostendem Stahl von ebenfalls 1 Liter Fassungsvermögen wird eine Mischung von 300 g des obenerhaltenen Salzes, mit 100 ml Wasser und 0,5 g Eisessig unter Luftabschluss und ständigem Rühren auf 140°C erhitzt, wobei das Salz vollständig in Lösung geht. Unter Verwendung von reinem Stickstoff wird die Lösung durch ein Filter in einen auf 250°C vorgeheizten Autoklaven geführt, dessen Innentemperatur dabei auf 160-180°C sinkt. Bei eingeschalteter Heizung steigen Druck und Temperatur rasch wieder an. Durch Öffnen eines Deckelventils wird Wasserdampf ausgelassen, so dass der Druckausgleich mit der Atmosphäre etwa gleichzeitig mit dem Erreichen einer Innentemperatur von 250°C stattfindet. Die Schmelze wird nun drucklos während 3½ Stunden auf eine Temperatur von 280°C erhitzt, während 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann unter Einwirkung von Stickstoff unter Druck als zylindrische Stange in kaltes Wasser herausgepresst. Das Polymer ist durchsichtig und glasklar, es schmilzt zwischen 190-220°C und hat eine Viskosität von 1,50.

Das Polyamid vom Beispiel 1 wird in Späne geschnitten, geschmolzen und durch Spritzguss in hantelförmige Teststücke von 3 mm Dicke geformt, die in einer Reihe von Standardtesten zur Bestimmung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Polymers benützt werden. Das Polyamid des Beispiels 1 hält die ausserordentlich hohe Spannungsbeanspruchung von 780 kg/cm² aus und es weist bei niedriger Zimmertemperatur eine Bruchdehnung von 1-3% sowie eine hohe Reißfestigkeit, Schlagfestigkeit und Biegefestigkeit auf. Es erleidet kein plastisches Fließen, bleibt aber unter einer Belastung, die beinahe gleich der Bruchspannung ist, elastisch. Es hat einen breiten Erweichungsbereich, mehr als 40°C, eine Vicat-Temperatur von 156°C, und wird von Methanol, Äthanol und Isopropanol sehr stark gequollen. In einem gemischten Lösungsmittel, welches 80 Volumteile Chloroform und 20 Volumteile Methanol enthält, ist es löslich. Die durch Quellen oder Auflösen des Polyterephthalamids vom Beispiel 1 gebildete flüssige Zusammensetzung kann zum Vergiessen oder in Verformungsverfahren, oder als Lack oder Klebstoff

verwendet werden. Das Polymer vom Beispiel 1 besitzt eine überraschend niedrige Wasserabsorption und zwar weniger als 3% nach 114tägigem Eintauchen.

Das Polyamid vom Beispiel 1 ist zur Herstellung von verformten durchsichtigen temperatur- und schlagfesten Kunststofftrinkgläsern, öl- und fettundurchlässigen Behältern, Taschen, Flaschen, Röhren, Leitungen und andern geformten Erzeugnissen sehr geeignet. Es kann zur Herstellung von zur Verpackung von Lebensmitteln geeigneten durchsichtigen Folien und von andern Gegenständen gegossen, calendriert, stranggepresst oder geblasen werden. Wegen seiner hohen Erweichungstemperatur kann das Polyamid vom Beispiel 1 zur Herstellung von Sterilisations-Temperaturen aushaltenden Behältern oder Folien verwendet werden.

Die überraschendsten Eigenschaften des gemäss Beispiel 1 hergestellten Polyamids sind dessen glasklare Durchsichtigkeit, hohe Widerstandsfähigkeit bei Spannungsbeanspruchung, niedrige Dehnbarkeit und niedrige Wasserabsorption. Diese Eigenschaften, zusammen mit der hohen Erweichungstemperatur, hohen Reissfestigkeit und Schlagfestigkeit, welche für die Polyamide im allgemeinen typisch sind und die relativ niedrigen Herstellungskosten des Polymers vom Beispiel 1, erlauben die aus diesem Polyamid hergestellten Erzeugnisse mannigfaltig zu verwenden. Obwohl die niedrige Dehnbarkeit und die amorphe Natur dieses Polyamids es zur Herstellung von gestreckten Textilfasern vollkommen unbrauchbar machen, verleihen dagegen seine hohe Spannungsbeanspruchung und Widerstandsfähigkeit gegen plastisches Fließen den gemäss Beispiel 1 geformten Gegenständen die sehr wichtige Eigenschaft der Formbeständigkeit bei konstanter Belastung, welche Eigenschaft den aus gemäss den bekannten Verfahren hergestellten Nylon verformten Artikeln fehlt.

Beispiel 2

Entsprechend dem Verfahren von Beispiel 1 werden zur Erzeugung des Salzes 16,5 Teile eines isomeren Gemisches von 2-Methyl-4-äthyl- mit 2-Äthyl-4-methyl-hexamethylen-diamin verwendet. Das durch Polykondensation des Salzes hergestellte Polyamid hat einen Schmelzbereich von 180-200°C, d.h. praktisch denselben Bereich wie das Polyterephthalamid von 2-Methyl-4-äthyl-hexamethylen-diamin des Beispiels 3 des Hauptpatentes. Das Polyterephthalamid des 2-Äthyl-4-methyl-hexamethylen-diamin hat ebenfalls denselben Schmelzbereich. Alle diese Polymere können in verformte Artikel, Folien und ander im Beispiel 1 beschriebene Produkte ausgearbeitet werden.

Beispiel 3

Unter Anwendung des im Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens wird ein Polyamid hergestellt, wobei zur Herstellung des entsprechenden Salzes 16,6 Teile Isophthalsäure und 16,5 Teile eines isomeren Gemisches von 2,2,4-mit 2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diamin verwendet werden.

Das durch die Polykondensationsreaktion erzeugte Polyamid ist durchsichtig und glasklar, es schmilzt innerhalb eines Bereiches von 130-145°C und hat eine Viskosität von 0,9. Ausser der obengenannten niedrigen Erweichungstemperatur und etwas niedrigen Reissfestigkeit hat das somit hergestellte Terephthalamid ähnliche Eigenschaften wie dasjenige von Beispiel 1. Es kann zur Herstellung einer grossen Zahl von nützlichen geformten Artikeln, von Tafeln und Folien verwendet werden

und ist zur Herstellung von flüssigen Lacken oder Klebstoffzusammensetzungen besonders geeignet.

Beispiel 4

Entsprechend dem Verfahren vom Beispiel 1 wird ein Polyamid hergestellt, wobei zur Herstellung des Salzes 16,6 Teile Isophthalsäure und 16,5 Teile eines isomeren Gemisches von 2-Methyl-4-äthyl- mit 2-Äthyl-4-methyl-hexamethylen-diamin benützt werden.

Das durch die Polykondensation hergestellte Polyamid ist durchsichtig und glasklar, es schmilzt innerhalb eines Bereiches von 120-135°C und hat eine Viskosität von 1,4. Das in Form von zylindrischen Stangen erhaltene Polyamid kann in gewünschte Formen aufgeschnitten werden. Die Rundstäbe konnten in Späne zerschnitten, geschmolzen oder mit Hilfe jeder gebräuchlichen Verformungstechnik verformt werden.

Beispiel 5

Entsprechend dem Verfahren von Beispiel 1 wird ein Polyamid hergestellt, wobei zur Herstellung des Salzes 16,6 Teile einer gemischten Säure von 95% von Terephthalsäure und 5% Isophthalsäure mit 16,5 Teilen eines isomeren Gemisches von 2,2,4- mit 2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diamin verwendet werden.

Das durch die Polykondensation erzeugte Polyamid ist durchsichtig und glasklar, es schmilzt innerhalb eines Bereiches von 175-200°C, hat eine Viskosität von 1,3 und weist im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie das gemäss dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellte Polymer auf. Es kann durch Spritzgiessen, durch Strangpressen oder andere Verformungsverfahren verarbeitet werden. Ähnlich dem Polymer von Beispiel 1 kann es auch in für Lacke und Klebstoffe geeigneten flüssigen Zusammensetzungen gebraucht werden.

Beispiel 6

Das Verfahren vom Beispiel 5 wurde wiederholt unter Verwendung eines 90% Terephthalsäure und 10% Isophthalsäure enthaltenden Säuregemisches und desselben Gemisches an Diamine. Das resultierende Polymer ist klar und durchsichtig, es schmilzt innerhalb eines Temperaturbereiches von 165-190°C und hat eine Viskosität von 1,2. Es weist Eigenschaften auf, die denjenigen des Polymers gemäss Beispiel 5 sehr ähnlich sind, es kann in derselben Art verarbeitet werden.

Die entsprechend den Beispielen 5 und 6 hergestellten Polyamide werden mit einer Reihe von mit denselben Diaminen und mit einem von 100% Terephthalsäure zu 100% Isophthalsäure variierenden Säuregemisch hergestellten Superkondensations-Polymeren verglichen. Das Polyamid aus der 100%igen Terephthalsäure schmilzt innerhalb eines Temperaturbereiches von 185-210°C und jenes aus 100%iger Isophthalsäure innerhalb eines solchen von 135-150°C. Die Schmelzpunkte der aus Säuren mit Zwischenzusammensetzungen hergestellten Polyamide verlaufen nicht durch einen eutektischen Punkt, wie man es normalerweise erwarten würde, sondern fallen mit der ersten Beigabe von 20% Isophthalsäure auf einen Schmelzbereich von 155-170°C scharf ab und fallen dann allmählich über den Rest des Mischungsbereiches bis zum Schmelzpunkt des 100%igen Isophthalsäurepolymers. Das aus einem Gemisch von 40%iger Terephthalsäure und 60%iger Isophthalsäure hergestellte Polymer schmilzt zwischen 140 und 155°C, während das aus einem Gemisch von 60% Terephthalsäure und 40% Isophthalsäure hergestellte Polymer einen Schmelzpunkt

zwischen 145 und 160°C aufweist. Alle diese Zwischenpolymere sind, ähnlich jenen der reinen Säuren, klar und durchsichtig. Die mechanischen Eigenschaften der gemischten Säurepolymere variieren zwischen jenen der mit den reinen hergestellten Polymere. Die mechanischen Eigenschaften der Polymere, welche aus Säuregemischen mit höchstens 10% Isophthalsäure hergestellt werden, sind besonders wertvoll, da ihre Eigenschaften von denjenigen der reinen Terephthalamide praktisch nicht zu unterscheiden sind. Die Benützung grösserer Mengen Isophthalsäure führt dagegen zu einer bedeutenden Verschlechterung der verschiedenen mechanischen Eigenschaften, wie Reissfestigkeit, Schlagfestigkeit, Biegefestigkeit usw., so dass sich die Eigenschaften solcher Polymere denjenigen der etwas weniger wünschenswerten Isophthalamidpolymeren nähern.

In der folgenden Tabelle I sind die Eigenschaften der Polyterephthalamide der auf verschiedene Weise substituierten Hexamethylendiamine, hergestellt entsprechend dem schweiz. Haupt Patent Nr. 388 624 oder dem vorliegenden Patent denjenigen der Polyterephthalamide, welche entsprechend den schon bekannten Arbeitsweisen aus 2-Methyl-hexamethylendiamin, 3-Methyl-hexamethylendiamin und 2,5-Dimethyl-hexamethylendiamin hergestellt wurden, gegenübergestellt.

TABELLE I

Beispiel Nr.	verwendetes substituiertes Hexamethylendiamin	Schmelzpunktbereich °C	Optische Eigenschaften	Kristallinität	Verwendbar als Textilfasern
I (Pat. Nr. 388 624)	3-Isopropyl-	210-220	durchsichtig	amorf	nein
I des vorliegenden Patentes	2,2,4-Trimethyl	200-220	»	»	»
I	isomeres Gemisch 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl	190-220	»	»	»
III (Pat. Nr. 388 624)	2-Methyl-4-äthyl	180-190	»	»	»
II des vorliegenden Patentes	2-Äthyl-4-methyl	180-190	»	»	»
II	isomeres Gemisch 2-Methyl-4-äthyl- und 2-Äthyl-4-methyl	180-200	»	»	»
	3-Isooctyl-	160-190	»	»	»
	3-Methyl-	270-280	undurchsichtig	kristallin	ja
	2-Methyl-	300	»	»	»
	2,5-Dimethyl	285	»	»	»

Wie dieser Tabelle I zu entnehmen ist, besitzen die entsprechend dem schweiz. Pat. Nr. 388 624 und dem vorliegenden Patent hergestellten Polyamide Eigenschaften, die auffallender- und unerwarteterweise von denjenigen der auf bekannte Art hergestellten Polymere verschieden sind. Der plötzliche Wechsel von undurchsichtigen, kristallinen, texturfaserbildenden Polymeren zu glasklaren, vollkommen amorphen Polymeren, die zu Textilfasern nicht verwendet werden können, mit Hilfe eines scheinbar so kleinen Wechsels in der Struktur, konnte nicht vorausgesagt werden.

Das Polyterephthalamid gemäss Beispiel 1 hergestellt aus dem isomeren Gemisch von Trimethyl-hexamethylendiamin, das für die erfindungsgemäss hergestellten Polymere besonders typisch ist, wird mit Nylon 6, mit dem bekannten Terephthalsäure 3-Methyl-hexamethylendiamin-Polyamid und dem Polymethylmetacrylat, einem

typischen Vinylpolymer, in einer Reihe von Standardtesten verglichen. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle II zusammengestellt.

Der Erweichungsbereich eines gegebenen Polymers wird dadurch bestimmt, dass man Späne in einer Stickstoffatmosphäre so lange erhitzt bis man dieselben durch einen leichten Druck eines Glasstabes oder einer Spachtel deformiert und dann bis das Polymer schmilzt und fließt weiter erhitzt. Der Erweichungsbereich ist der zwischen der Erweichungs- oder Deformationstemperatur und der Fliesstemperatur liegende Temperaturbereich, er wird durch Zeichen dargestellt, das seine Mindestgrösse angibt, so z.B. -30°C oder -40°C .

Andere Tests werden bei 20°C und 65% relativer Feuchtigkeit durchgeführt. Bei der Bestimmung der Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Spannungsbeanspruchung werden die Klemmbanken mit einer solchen Geschwindigkeit bewegt, dass der Bruch des Probestückes nach 60 Sekunden erfolgte.

sem Wasser oder Dampf ausgesetzt werden. Dies ist eine sehr vorteilhafte Eigenschaft, da sie es möglich macht, die Sterilisierung von Nahrungsmitteln in Verpackungen, die aus den erfindungsgemäss hergestellten Polyamiden bestehen, vorzunehmen. Aus der Tabelle II ist weiter zu ersehen, dass diese Polyamide in sich viele der gewünschten Eigenschaften sowohl der Nylon- als auch der Vinylpolymere, wie z.B. des Polymethylacrylats vereinigen.

Die erfindungsgemäss hergestellten Polyamide sind trotz ihrer niedrigen Dehnbarkeit überraschenderweise biegsam und nicht brüchig.

Die Biegefestigkeit des gemäss Beispiel 1 hergestellten Polyamids wird dadurch geprüft, dass man eine Probe dieses Harzes über eine Stange um einen Winkel von 60° verbiegt und dabei die Biegekraft, welche vor dem Bruch angewendet werden kann, misst. Ein Biegefestigkeitswert von 1620 kg/cm^2 wird für das erfindungsgemäss hergestellte Polyamid, ein solcher von 270 kg/cm^2 für

TABELLE II

Eigenschaft	I Nylon 6 *)	II T/3M6 *) Polyamid (a)	III T/M2,4M56 Polyamid (b)	IV Polymethyl *) Metacrylat
Erweichungs-Bereich	$2-5^{\circ}$	$3-8^{\circ}$	40°	40°
Fließspannung (kg/cm^2)	320	430	780	700-760
Bruchdehnung	250-320%	210-270%	1-3%	2-5%
Schlagfestigkeit (cm kg/cm^2)	68	68	68	18-20
Vicat-Temperatur	170°C	$200-210^{\circ}\text{C}$	156°C	$90-110^{\circ}\text{C}$
Kristallinität	kristallin	kristallin	amorf	amorf
Optische Eigenschaften	undurchsichtig	undurchsichtig	klar	klar

*) Vergleichserzeugnisse

a) Terephthalsäure/3-Methylhexamethylen-diamin Polyamid

b) Terephthalsäure/2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamin Polyamid (isomeres Gemisch)

Aus der Tabelle II ist zu ersehen, dass sich die Polyamide in den Kolonnen I und II im wesentlichen voneinander nicht unterscheiden, wogegen die erfindungsgemäss hergestellten Polyamide der Kolonne III gewisse auffallende Eigenschaften aufweisen. Der Erweichungsbereich dieser letzteren Polyamide ist höher als 40°C , und ist somit demjenigen der Polymetacrylate, nicht aber den engen Erweichungsbereichen der typischen Polyamide der Kolonnen I und II ähnlich. Diese Polyamide haben überdies nicht nur eine aussergewöhnlich hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Spannungsbeanspruchungen (780 kg/cm^2), aber sie haben auch die Eigenschaft vor dem Brechen sich nicht auszudehnen. In der Tat weisen diese Polyamide sehr niedrige Dehnungswerte, im allgemeinen weniger als 10% der Bruchfestigkeit, auf. Der Widerstand zu Spannungsbeanspruchungen dieser Polyamide ist somit meistens genau gleich der Reißfestigkeit. Das Polyamid bleibt somit bis zu einer Belastung, die gleich dem Spannungsbeanspruchungs-Widerstand ist, elastisch. Die Schlagfestigkeit liegt im Bereiche der konventionellen Polyamide vom Nylontypus. Die Vicat- oder Erweichungstemperatur ist ebenfalls ziemlich hoch und liegt der Erweichungstemperatur des Nylons 6 näher als derjenigen des Polymethylmetacrylats. Wegen dieser hohen Erweichungstemperatur können aus diesen Polyamiden erzeugte Folien und Behälter ohne Gefahr heis-

Nylon 6 und ein solcher von $1000-1200\text{ kg/cm}^2$ für Polymethylmetacrylat, festgestellt.

Weitere Tests werden mit dem Trimethyl-hexamethyleninterphthalsäurepolymer zur Bestimmung seines Verhaltens gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Proben des Polymers von $20 \times 10 \times 3\text{ mm}$ werden hergestellt und nach Abwiegen in verschiedene Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur für ein bis zwei Wochen vollständig eingetaucht; danach werden die Proben mit Wasser oder Azeton gespült, während zwei Stunden luftgetrocknet und danach wieder gewogen.

Nach Eintauchen in den folgenden Flüssigkeiten wird keine Gewichts Differenz festgestellt: n-Hexan, n-Heptan, Benzol, Tetrahydronaphthalin, Cyclohexanon, Kohlenstoff-tetrachlorid, Äthyl-acetat und Vinyl-acetat.

Das Verhalten des trimethyl-substituierten Polyamids im Wasser ist von besonderem Interesse. Nach 114 Tagen werden weniger als 3% Wasser absorbiert (Nylon: etwa 10% in zwei Wochen). Die relativ hohe Wasserwiderstandsfähigkeit des erfindungsgemäss hergestellten Polyamids macht dieses zur elektrischen Isolierung und bei Verwendungen, bei welchen das Material stets Feuchtigkeit ausgesetzt ist, besonders geeignet.

Das mit Trimethyl substituierte Polyamid und ähnliche Polyamide besitzen auch die überraschende Eigenschaft, in Alkoholen, z.B. Methanol, Äthanol und Iso-

propanol, ausserordentlich zu quellen. Die Polymere gehen nicht in diese Lösungsmittel in Form einer Lösung ein, aber quellen im Laufe von einigen Stunden vollkommen auf, so dass sie sich zu einer viscosen, giessbaren Masse verflüssigen. Die die erfindungsgemäss hergestellten Polyamide enthaltenden giessbaren Massen können in verschiedenen Lacken zur textilen Ausrüstung und für Klebstoffe verwendet werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Polyamide sind in einem Gemisch von 80 Volumteilen Chloroform und 20 Volumteilen Methanol löslich. Es können Lösungen bis zu einer Konzentration von 30% hergestellt werden und können zum Giessen von klaren, zähen Polymerfolien verwendet werden.

Diese Polyamide können grosse Mengen Methylchlorid und Chloroform absorbieren. Indem diese Lösungsmittel die Polyamide nicht verflüssigen, dienen sie als Erweichungsmittel oder Weichmacher, und erleichtern das Verarbeiten der Polyamide in Banbury-Mischern, Walzenmühlen, usw., wobei gleichzeitig Weichmacher, Schaummittel, Farbstoffe, Stabilisatoren und ähnliches beigegeben werden können.

Die entsprechend dem schweiz. Patent Nr. 388 624 und dem vorliegenden Patent hergestellten Polyamide sind besonders als Pressbarze zur Herstellung von verformten Artikeln aller möglichen Arten verwendbar. So können sie z.B. zur Herstellung von temperatur- und schlagfesten durchsichtigen Kunststofftrinkbechern, öl- und fettundurchlässigen Behältern, Flaschen, Taschen und andern Lebensmittelverpackungen verwendet werden. Der weite Bereich, in welchem diese Polyamide thermoplastisch bleiben, erleichtert nicht nur die Herstellung im Vakuum von Tafelmaterial und die Herstellung von Filmen durch Blasen und Kalandrieren, sondern macht auch die Herstellung von Röhren und Leitungen, welche sogar bei hoher Wanddicke glasklar sind, möglich.

PATENTANSPRÜCHE

I. Verfahren zur Herstellung von linearen Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Isomerengemisch von C-alkylsubstituierten Hexamethyldiaminen, welche einen oder mehrere Substituenten mit insgesamt mindestens drei Kohlenstoffatomen enthalten, zusammen mit Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure, bzw. unter Verwendung funktioneller amidbildender Derivate der genannten Reaktionsteilnehmer, kondensiert.

II. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch I erzeugten Polyamide zur Herstellung von geformten Gegenständen.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch von Terephthalsäure und Isophthalsäure, mit höchstens 10 Gew.-% Isophthalsäure, verwendet.

2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man als Diamin ein Gemisch von isomeren C,C,C'-Trimethyl-hexamethylen-diaminen oder C,C'-Methyl-äthyl-hexamethylen-diaminen verwendet.

3. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man Terephthalsäure oder ein Gemisch dieser mit Isophthalsäure, welches Gemisch nicht mehr als 10 Gew.-% Isophthalsäure enthält, mit einer praktisch gleichwertigen Menge eines Gemisches von 2,2,4-Trimethyl- und 2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diaminen oder eines Gemisches von 2-Methyl-4-äthyl- u. 2-Äthyl-4-methyl-hexamethyldiaminen kondensiert.

W.R. Grace & Co.

Vertreter: Bovard & Cie., Bern

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentbesitzes massgebend ist.